

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 03/16752

25.12.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/16752

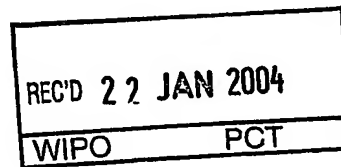
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-061287  
[ST. 10/C]: [JP2003-061287]

出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

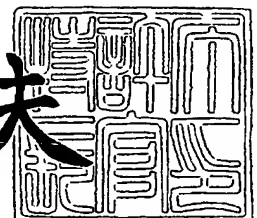


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3088323

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36699

【提出日】 平成15年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D04H 1/00  
D04H 3/00  
C08G 63/82  
D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株式会社 大阪  
研究センター内

【氏名】 稲垣 健治

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

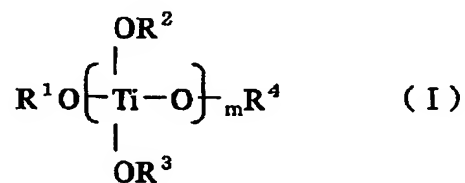
【書類名】 明細書

【発明の名称】 不織布

【特許請求の範囲】

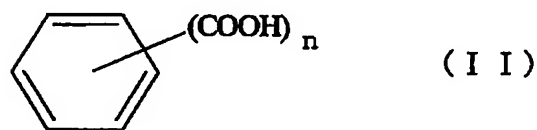
【請求項 1】 ポリエステル繊維を含む不織布であって、該ポリエステル繊維を形成するポリエステルポリマーが、チタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下で芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、前記チタン化合物が下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物であり、他方、前記リン化合物が下記一般式 (III) で表される化合物であり、かつ該ポリエステルポリマー中に含まれるチタンとリンの含有濃度が下記数式 (1) 及び (2) を同時に満足することを特徴とする不織布。

【化 1】



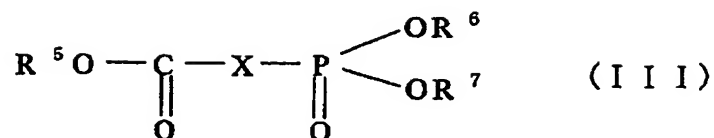
(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$  は 1～4 の整数を示し、かつ  $m$  が 2、3 又は 4 の場合、2 個、3 個又は 4 個の  $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ同一であっても異なっていてどちらでもよい。)

【化 2】



(上記式中、 $n$  は 2～4 の整数を表わす)

## 【化 3】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数 1～4 のアルキル基を示し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Yは、ベンゼン環を示す。))

## 【数 1】

$$1 \leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq \text{Ti} + \text{P} \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、Tiはポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表す。)

【請求項 2】 芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルである請求項 1 に記載の不織布。

【請求項 3】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項 1 または請求項 2 に記載の不織布。

【請求項 4】 ポリエステルが再生ポリエステルである請求項 1～3 のいずれかに記載の不織布。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は不織布に関し、さらに詳しくは、良好な色調(カラーb値)を有し、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているポリエステル繊維を少なくとも含んでなる不織布に関するものである。本発明の不織布によれば、良好な色調を有する不織布が安定的に歩留まりよく生産可能である。かかる不織布は、衛生材料、各種フィルター、壁紙、障子紙、名刺、各種証書、家庭用/業務用ワイパー、印刷用原紙、電気材料基材、カーペット、土木用シート、吸音断熱材、農業/園芸用シート、アク取りといった調理補助用などの用途に好適である。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

## 【0003】

例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させることにより、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を含む反応生成物を調製し、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。また、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートも上記と同様の方法によって製造されている。

## 【0004】

これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

## 【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に溶融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。そして、かかるポリエステルからなるポリエステル繊維を用いて不織布を製造すると、引張り強度な

どの品質にバラツキが発生するという問題があった。

【0006】

この問題を回避するため、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く変色しており、また、熔融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

【0007】

このような問題を解決するために、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、チタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。これらの方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度改善が可能であるもののまだ不十分であり、色調においても十分とはいえない。

【0008】

さらには、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特許文献3参照。）も提案されているが、該方法によっても、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度改善が可能であるもののまだ不十分であり、色調においても十分とはいえなかった。

【0009】

【特許文献1】

特公昭59-46258号公報

【特許文献2】

特開昭58-38722号公報

【特許文献3】

特開平7-138354号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調（カラーb値）を有し、品質のバラツキが小さく均質な不織布を提供することにある。

### 【0011】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

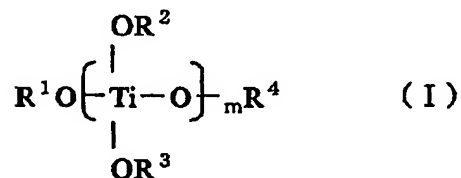
### 【0012】

すなわち、本発明の目的は、

ポリエステル繊維を含む不織布であって、該ポリエステル繊維を形成するポリエステルポリマーが、チタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下で芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、前記チタン化合物が下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物であり、他方、前記リン化合物が下記一般式（III）で表される化合物であり、かつ該ポリエステルポリマー中に含まれるチタンとリンの含有濃度が下記数式（1）及び（2）を同時に満足することを特徴とする不織布によって達成することができる。

### 【0013】

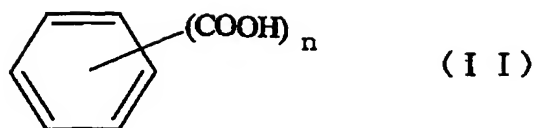
#### 【化4】



（上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。）

### 【0014】

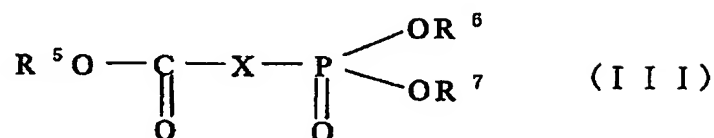
【化5】



(上記式中、nは2～4の整数を表わす)

【0015】

【化6】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Yは、ベンゼン環を示す)。

【0016】

【数2】

$$1 \leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq \text{Ti} + \text{P} \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、Tiはポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位：ミリモル%)を表す。)

【0017】

その際、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルであることが好ましい。また、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。さらに、かかるポリエステルは、再生ポリエステルであることが特に好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ポリエステル繊維はポリエステルポリマーから形成されており、該ポリエステルポリマーはチタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下に



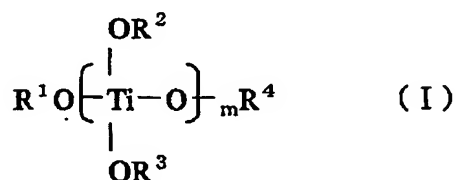
芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーである。

【0019】

ここで、前記チタン化合物は、最終製品の触媒に起因する異物を低減する観点から、ポリマー中に可溶なチタン化合物である必要があり、該チタン化合物としては、下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物である必要がある。

【0020】

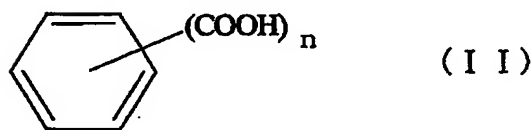
【化7】



(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0021】

【化8】



(上記式中、 $n$ は2～4の整数を表わす)

【0022】

前記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドとしては、具体的にチタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドに例示されるチタンテトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどをあげることができ、なかでもチタンテトラアルコキシドが好ましく、特にチタンテトラブトキシドが好ま

しい。

#### 【0023】

かかるチタンアルコキシドと反応させる、前記一般式（I I）で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ましく用いられる。

#### 【0024】

前記チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とを反応させる方法としては、溶媒に芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物の一部または全部を溶解した後、該混合液にチタンアルコキシド化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分以上（好ましくは30～150℃の温度で40～90分間）加熱する方法が例示される。この際の反応圧力については特に制限されず、常圧で十分である。なお、芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶解させる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から選択される。

#### 【0025】

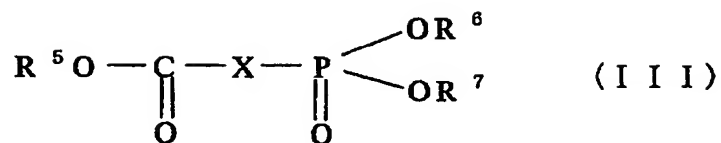
その際、チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物との反応モル比は特に限定されないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステル繊維の色調が悪化する恐れがある。逆に、チタンアルコキシドの割合が低すぎると、重縮合反応が進みにくくなる恐れがある。このような理由から、チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比は前者／後者で2／1～2／5の範囲であることが好ましい。

#### 【0026】

次に、本発明において重縮合用の触媒系に含まれるリン化合物は、下記一般式（I I I）により表されるものである。なお、かかる触媒系は実質的に前記のチタン化合物と該リン化合物との未反応混合物からなるものである。

#### 【0027】

## 【化9】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Yは、ベンゼン環を示す)。

## 【0028】

前記一般式(I I I)のリン化合物(ホスホネート化合物)としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類などが好ましく例示される。

## 【0029】

上記のホスホネート化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中におけるチタン化合物の触媒活性持続時間を長くすることができる。その結果、チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができる。また、一般式(I I I)のリン化合物を含む触媒系に安定剤を多量に添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を低下させることなく、その色調を不良化する恐れがない。

## 【0030】

本発明におけるポリエステル繊維は、前記のチタン化合物とリン化合物が下記数式(1)および(2)を同時に満足するように含むポリエステルからなる必要がある。

## 【0031】

## 【数 3】

$$1 \leq P/Ti \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq Ti+P \leq 100 \quad (2)$$

(ここで、 $Ti$  はポリエステル中のチタン元素モル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比 (単位: ミリモル%) を表し、 $P$  はポリエステル中のリン元素のモル数の、ポリエステル中の全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比 (単位: ミリモル%) を表す。)

## 【0032】

ここで、 $(P/Ti)$  は 1 以上 15 以下であるが、2 以上 15 以下であることが好ましく、さらには 10 以下であることが好ましい。この  $(P/Ti)$  が 1 未満の場合、ポリエステルの色相が黄味を帯びたものであり、好ましくない。また、 $(P/Ti)$  が 15 を越えるとポリエステルの重縮合反応性が大幅に低下し、目的とするポリエステルを得ることが困難となる。この  $(P/Ti)$  の適正範囲は通常の金属触媒系よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のような従来にない効果を得ることができる。

## 【0033】

一方、 $(Ti+P)$  は 10 以上 100 以下であるが、20 以上 70 以下であることがより好ましい。 $(Ti+P)$  が 10 に満たない場合は、製糸プロセスにおける生産性が大きく低下し、満足な性能が得られなくなる。また、 $(Ti+P)$  が 100 を越える場合には、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し好ましくない。

## 【0034】

ここで、ポリエステル中に含まれるチタン化合物はチタン元素換算で 2 ~ 15 ミリモル% の範囲であることが好ましい。

## 【0035】

本発明におけるポリエステルポリマーは、前記のチタン化合物とリン化合物を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであるが、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなるジエステルであることが好ましい。

## 【0036】

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい

。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸を基準として70モル%以上（より好ましくは80モル%以上）を占めていることが好ましい。ここで、テレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

#### 【0037】

他方の脂肪族グリコールとしては、アルキレングリコールであることが好ましい。例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカンメチレングリコールなどが例示される。特に、エチレングリコールが好適である。

#### 【0038】

本発明において、ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。ここで、「主たる」とはエチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

#### 【0039】

かかるポリエステルは、酸成分またはジオール成分として第3成分を共重合させた共重合ポリエステルであってもよい。共重合させる第3成分としては、酸成分として前記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分またはそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合するジオール成分として前記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

#### 【0040】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ト

リメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を共重合成分として使用することもできる、なお、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0041】

本発明におけるポリエステルは、前記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルが使用される。かかる芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により得ることもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得ることもできる。なかでも、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法が、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点があり好ましい。

#### 【0042】

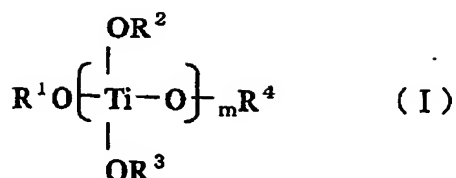
さらには、チタン化合物の一部および／または全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの触媒として兼用させることが好ましい。かかる方法により、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。

#### 【0043】

ポリエチレンテレフタレートの例で、以下さらに具体的に述べる。テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド、または該チタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸もしくはその無水物とが反応してなる化合物を含むチタン化合物の存在下に行い、このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、さらに下記一般式(III)により表されるリン化合物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

#### 【0044】

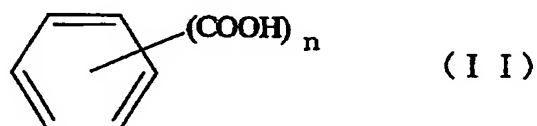
【化10】



(上記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0045】

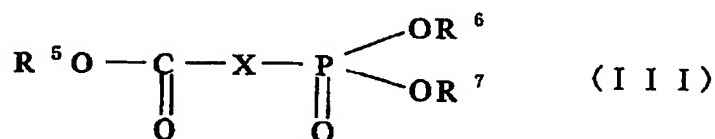
【化11】



(上記式中、 $n$ は2～4の整数を表わす)

【0046】

【化12】



(上記式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})-$ を示す( $\text{Y}$ は、ベンゼン環を示す)。

【0047】

ここで、前記のエステル交換反応を行う際、通常常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPaの加圧下で実施すると、チタン化合物の触媒作用による反応がさらに促進され、かつ副生成物のジエチレングリコールが大量に発生することもなく熱安定性などの特性がさらに良好となる。温度としては160～260℃の範囲が好ましい。

【0048】

本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエ

ステルの出発原料としてテレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルが用いられる。その際、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチルまたはこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、前記ポリアルキレンテレフタレートはポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源とする再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

#### 【0049】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを解重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知のいずれの方法も採用することができる。また、前記の回収されたテレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来公知のいずれの方法も採用することができる。テレフタル酸に含まれる不純物については、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸およびヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000ppmの範囲にあることが好ましい。回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたポリエステルの重縮合することによりポリエステルの製造することができる。

#### 【0050】

本発明において、ポリエステルの固有粘度は0.40～0.80（より好ましくは0.45～0.75、特に好ましくは0.50～0.70）の範囲にあることが好ましい。該固有粘度が0.40未満であると、繊維の引張り強度が不足するため好ましくない。逆に、該固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。なお、上記重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

#### 【0051】

かかるポリエステルには、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染



料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでもよい。特に艶消剤として酸化チタン、安定剤として酸化防止剤は好ましく添加される。

#### 【0052】

酸化チタンとしては平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の酸化チタンを、最終的に得られるポリエステル組成中に $0.01 \sim 10$ 重量%含有させるように添加することが好ましい。

#### 【0053】

ここで、艶消し剤として酸化チタンをポリマー中に添加する場合、前記のチタン含有量には該酸化チタン量は含まれないものとする。なお、酸化チタンをポリマー中に添加する場合のチタン原子濃度の測定方法については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調整し、このサンプルについて測定する方法が例示される。

#### 【0054】

酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が好ましく例示される。そしてかかる酸化防止剤の添加量としては1重量%以下（より好ましくは $0.005 \sim 0.5$ 重量%）であることが好ましい。該添加量が1重量%を越えると製糸時のスカムの原因となり得るだけでなく、1重量%を越えて添加しても溶融安定性向上の効果が飽和してしまうため好ましくない。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いてもよい。

#### 【0055】

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応またはエステル反応終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加することができる。

#### 【0056】

本発明において、ポリエステル繊維を製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知のポリエステルを溶融紡糸する方法を用いることができるが、例えば前記のポリエステルを $270^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で溶融紡糸して製造する

ことが好ましく、熔融紡糸の速度は400～5000m/分で紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸はポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは一旦巻き取ることなく連続的に延伸処理することによって、延伸糸を得ることができる。さらに本発明のポリエステル繊維には風合いを高める為に、アルカリ減量処理も好ましく実施される。

#### 【0057】

かかるポリエステル繊維を製造する際において、紡糸時に使用する口金の形状について制限は無く、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。

#### 【0058】

本発明の不織布は、前記のポリエステル繊維を少なくとも用いて、比較的長い短繊維を針の付いたローラーを用いて繊維を開繊混合する乾式法（カード法）、比較的短い短繊維を水中で分散しワイヤーに抄き取る湿式法（抄造法）、比較的短い短繊維を穴明きドラムに送り空気により分散しウェブを形成するエアレイド法（エアレイ法、乾式パルプ法とも呼ばれる事がある）等により形成された後、絡合／熱処理工程により構造を固定したものである。

#### 【0059】

不織布の製造方法により、各種最適条件が異なる為、以後個別に説明する。

#### ＜乾式法＞

乾式不織布の特徴としては、低目付から高目付まで幅広く製造する事が可能である。

#### 【0060】

本発明の不織布が乾式法を適応する場合、目付は15～2000g/m<sup>2</sup>である事が好ましく、更には20～1200g/m<sup>2</sup>である事が更に好ましい。15g/m<sup>2</sup>未満では均一なウェブを連続的に生産するのが極めて困難であり、2000g/m<sup>2</sup>を越える場合生産性が悪くなる為好ましくない。

#### 【0061】

本発明の不織布中で用いるポリエステルの割合としては特に限定されるも

のではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で50%以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、乾式不織布に適応する繊維（例えば、コットンといった天然繊維、レーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等）を用いる事が出来る。

#### 【0062】

繊維の固定方法としては、ニードルによる繊維同士の絡み合い（ニードルパンチ法）、高圧水流による繊維同士の絡み合い（スパンレース法）、バインダー繊維による接着（エアースルー法）、収縮による絡み合い、熱ロールによるプレス等を適宜用いることが出来る。

#### 【0063】

本発明の不織布が乾式法を適応する場合、繊維長としては30～150mm、更に好ましくは、50～100mmである事が好ましい。30mm未満では開織時のウェブの繋がりが弱く繊維脱落の発生が大きくなり、150mmを越えると絡みが生じやすく、ネップ等を生じやすくなる為好ましくない。

#### 【0064】

本発明の不織布が乾式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の繊度は0.5d tex～120d texである事が好ましく、更には1d tex～50d texである事が更に好ましい。0.5d tex未満では開織性が悪い為、ライン速度を下げざるをえず、生産性が極めて悪く、120d texを超えると均一なウェブを得られにくく好ましくない。

#### 【0065】

本発明の不織布が乾式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維には捲縮が付与されている事が好ましい。捲縮付与の方法としては押し込み捲縮、ギア捲縮、紡糸時に異方性を用いた立体捲縮等を適宜用いる事が出来る。

#### <湿式法>

湿式法不織布の特徴としては、地合が極めてよく、数グラムといった低目付不織布を作る事も出来、生産性も高い事にある。

## 【0066】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、目付は $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ である事が好ましく、更には $20 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である事が更に好ましい。 $5 \text{ g/m}^2$ 未満では製造上極めて困難であり、 $100 \text{ g/m}^2$ を超えると不織布の生産性が悪くなる為好ましくない。

## 【0067】

本発明の不織布中で用いるポリエステル繊維の割合としては特に限定されるものではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で50%以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、湿式不織布に適応する繊維（例えば、木材パルプ、非木材パルプ、といった天然繊維、レーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等）を用いる事が出来る。

## 【0068】

本発明中の不織布において、バインダーの比率は重量比率で $5 \sim 60\%$ の範囲である事が好ましく、更には $10 \sim 30\%$ である事が好ましい。 $5\%$ 未満では接着点が少なすぎる為強度不足となり、 $60\%$ を超えると、強固な接着は得られるものの熱処理時の収縮や粘着といった工程性の点から好ましくない。

## 【0069】

本発明で用いるバインダーの状態として通常用いられるものであれば特に限定される事はなく、液体のものを内添で付与しても良いが、取扱等を考慮すると繊維状バインダーである事が好ましい。

## 【0070】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、繊維長としては $0.1 \sim 25 \text{ mm}$ 、更に好ましくは、 $3 \sim 20 \text{ mm}$ である事が好ましい。 $0.1 \text{ mm}$ 未満では繊維同士の絡み合いが少なく、不織布の強度が出難く、 $25 \text{ mm}$ を超えると均一分散が極めて困難になる為好ましくない。

## 【0071】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の織度は0

・ 0.5 d t e x ~ 1.0 d t e x である事が好ましく、更には 0.1 d t e x ~ 7 d t e x である事が更に好ましい。0.05 d t e x 未満では強度が得られ難く 1.0 d t e x を超えると均一分散がし難い為好ましくない。

#### 【0072】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維には捲縮付与に関しては特に限定される事はないが、嵩を出すには、ジグザグ状の機械捲縮やスパイラル状の立体捲縮を持っている事が好ましく、嵩が不必要な時は捲縮を有しないストレート繊維である事が好ましい。

#### 【0073】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、製造方法としては、大きく分けて、①抄紙工程、②熱処理工程、からなる。抄紙工程としては、短網抄紙機、丸網抄紙機等を用いる事が出来、同方式の組み合わせ、他方式の組み合わせによる多層抄きであっても良い。熱処理工程としては、ロータリードライヤー、多筒ドライヤー、カレンダー等、その使用状況によって単独、組み合わせで用いる事が出来る。更に後加工としては各種樹脂加工や高圧水流による繊維絡合処理を実施しても良い。

#### ＜エアレイド不織布＞

エアレイド法不織布の特徴としては、湿式不織布に近い地合を持ちつつ低密度（嵩高）な構造が出来る事にある。

#### 【0074】

本発明の不織布がエアレイド法を適応する場合、目付は 10 ~ 400 g / m<sup>2</sup> である事が好ましく、更には 20 ~ 300 g / m<sup>2</sup> である事が更に好ましい。10 g / m<sup>2</sup> 未満では製造上極めて困難であり、300 g / m<sup>2</sup> を超えると不織布の生産性が悪くなる為好ましくない。

#### 【0075】

本発明の不織布中で用いるポリエステル繊維の割合としては特に限定されるものではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で 50 % 以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、エアレイド不織布に適応する繊維（例えば、木材パルプ、非木材パルプ、といった天然繊維、レ

ーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等)を用いる事が出来る。

#### 【0076】

本発明中の不織布において、バインダーの比率は重量比率で5～60%の範囲である事が好ましく、更には10～30%である事が好ましい。5%未満では接着点が少なすぎる為強度不足となり、60%を超えると、強固な接着は得られるものの熱処理時の収縮や粘着といった公定性の点から好ましくない。

#### 【0077】

本発明で用いるバインダーの状態として通常用いられるものであれば特に限定される事はなく、液体のものを内添で付与しても良いが、取扱等を考慮すると繊維状バインダーである事が好ましい。

#### 【0078】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の繊維長としては1～15mm、更に好ましくは、3～7mmである事が好ましい。1mm未満では繊維同士の絡み合いが少なく、不織布の強度が出難く、15mmを超えると均一分散が極めて困難になる為好ましくない。

#### 【0079】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の繊度は0.3d tex～100d texである事が好ましく、更には1d tex～20d texである事が更に好ましい。0.3d tex未満では強度が得られ難く100d texを超えると均一分散がし難い為好ましくない。

#### 【0080】

本発明の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維には捲縮付与に関しては特に限定される事はないが、嵩を出すには、ジグザグ状の機械捲縮やスパイラル状の立体捲縮を持っている事が好ましく、嵩が不必要な時は捲縮を有しないストレート繊維である事が好ましい。

#### 【0081】

本発明においてエアレイド不織布の製造方法としては、大きく分けて、①ウェ

ブ形成工程、②熱処理工程、からなる。ウェブ形成工程としては、二つの穴明きドラム（これをヘッドと言う）の回転による遠心力及びサクションにより形成する方法（ダンウェブ法）が有名である。なお、多数のヘッドを直列に並べる事で原綿構成の異なる層を重ね合わせた不織布をダイレクトに製造する事が出来る。熱処理工程としては、熱風サクション式処理、カレンダー、エンボス等、その使用状況によって単独、組み合わせで用いる事が出来る。更に後加工としては各種樹脂加工や高圧水流による繊維絡合処理を実施しても良い。

### 【0082】

#### 【実施例】

以下、本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何等限定を受けるものではない。尚、固有粘度、色相、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層については、下記記載の方法により測定した。

#### （1）固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、35℃オルソクロロフェノール溶液にて、常法に従って35℃において測定した粘度の値から求めた。

#### （2）色調（カラーL値及びカラーb値）：

ポリマー試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のカラーL値及びb値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその数値が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

#### （3）触媒のチタン金属含有量：

サンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、定量分析した。

#### （4）ジエチレングリコール（DEG）量：

抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用い、常法に従って測定した。

（５）紡糸口金に発生する付着物の層：

ポリエステルをチップとなし、これを290℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

（６）不織布の強伸度：

定速伸長型引っ張り試験機を用い、JIS-P8113記載の方法に準拠し測定した。

（７）品質バラツキ：

引張強度において、 $n=30$ あたりの標準偏差により品質バラツキとした。

（値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している）

【0083】

〔実施例1〕

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート0.04部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0084】

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエステル（艶消し剤は含有しない。）を得た。

【0085】

得られたポリエステルを常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（



織度：1.7 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）、及びポリエステル未延伸糸（織度：1.2 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）を得た。このポリエステル延伸糸とポリエステル未延伸糸を60/40の割合で原料を調合し、通常の丸網抄紙機を用いて目付が50 g/m<sup>2</sup>になるように抄紙したのち、ヤンキードライヤーにより乾燥、更にカレンダー処理を施した。得られた湿式不織布の物性を表1に示す。

#### 【0086】

##### [参考例]

##### トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とする化合物を得た。

#### 【0087】

##### [実施例2]

実施例1において、チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

#### 【0088】

##### [実施例3～5、比較例1～3]

チタン化合物及びリン化合物を表1示す化合物及び添加量に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

#### 【0089】

##### [実施例6]

実施例1で得られたポリエステルチップを用いて、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（織度：1.7 d t e x、繊維長：51 mm、捲縮：12ヶ/吋）を得た。このポリエステル延伸糸を通常のローラーカード機を用いて目付が100 g/m<sup>2</sup>になるようにウェブを形成した後、ニードルパ

ンチ機により繊維を絡め乾式不織布を得た。この物性を表1に示す。

【0090】

〔実施例7〕

実施例1で得られたポリエステルチップと同様の触媒によりイソフタル酸及び1, 6-ヘキサンジオールを添加共重合させたチップを用い常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：50／50、繊度：2.2 d t e x、繊維長：5mm）を得た。この芯鞘複合型ポリエステル繊維と叩解した木材パルプを60／40の割合で原料を調合し、エアレイド機により50 g／m<sup>2</sup>になるようにウェブ形成したのち、エアースルードライヤーにより熱処理を施した。得られたエアレイド不織布の物性を表1に示す。

【0091】

〔比較例4〕

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0092】

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、(26.67Pa)以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステルを得た。得られたポリエステルを実施例1と同様に繊維化した後不織布を得た。結果を表1に示す。

【0093】

【表1】

	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (mmol%)	P/Ti	Ti+P (mmol%)		固有 粘度	カラー		不織布物性			
	種類	含有量 (mmol%)	種類	含有量 (mmol%)						L値	b値	製法	切断長 (km)	伸度 (%)	ハツキ
実施例1	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	湿式	0.12	1.5	0.06	
実施例2	TMT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	80.0	2.8	湿式	0.13	1.6	0.04	
実施例3	TMT	5	PEE	30	—	6	35	0.620	78.0	3.0	湿式	0.11	1.5	0.05	
実施例4	TMT	3	TEPA	15	—	5	18	0.600	80.0	2.3	湿式	0.12	1.7	0.06	
実施例5	TMT	7	TEPA	50	—	7	57	0.600	80.0	3.3	湿式	0.13	1.9	0.05	
実施例6	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	乾式	1.21	89.1	0.11	
実施例7	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	17レイト	0.45	22.1	0.09	
比較例1	TMT	5	TEPA	90	—	18	95	0.520	83.0	0.0	湿式	0.13	1.9	0.3	
比較例2	TMT	9	TEPA	100	—	11.1	109	0.600	78.0	3.0	湿式	0.11	2.4	0.3	
比較例3	TMT	2	TEPA	7	—	3.5	9	0.600	80.0	2.0	湿式	0.12	2.1	0.2	
比較例4	—	—	—	—	31	—	—	0.620	78.0	3.0	湿式	0.13	2.3	0.3	

TBT: テトラブタンプロキシチタン

TMT: トリメリット酸チタン

TEPA: トリエチルホスホノアセテート

PEE: カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル

【 0 0 9 4 】

【発明の効果】

本発明の不織布は良好な色調（カラー b 値）を有し、品質バラツキが小さく均質であるという優れた性質を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な色調（b 値）を有し、かつ品質バラツキが小さく均質な不織布を提供すること。

【解決手段】 特定のチタン化合物及びリン化合物を含むポリエステル製造用触媒を用いて得られたポリエステル組成物を繊維化した後、該ポリエステル繊維を少なくとも用いて不織布を構成する。

【選択図】 なし

特願2003-061287

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更新月日  
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**